Chapitre 0
■ Incertitudes expérimentales ■

■ Introduction et définitions

En sciences expérimentales, la grandeur que l'on souhaiter déterminer s'appelle le *mesurande* (valeur vraie X) qui est obtenu grâce à différentes *mesures* ou *mesurages* (valeur mesurée x). La mesure correspond à l'action de mesurer la variable aléatoire x dans l'espoir d'estimer la valeur vraie X qui est par essence inconnue puisqu'on la cherche !
Par exemple, quand on mesure la valeur du pH d'une solution, le mesurande est $X = pH$ et la mesure est lue grâce au pHmètre.

La différence entre la valeur mesurée x et la valeur vraie X est *l'erreur de mesure* $E = x - X$. On distingue deux types d'erreur, les *erreurs aléatoires* et les *erreurs systématiques*.

1. **Erreur aléatoire**
   Lorsque les conditions de répétabilité sont remplies c'est-à-dire lorsque les différentes mesures expérimentales sont réalisées rigoureusement dans les mêmes conditions opératoires, l'ensemble des mesures suit une distribution statistique de valeur moyenne $\overline{x}$, l'erreur aléatoire est par définition $E_{aléa} = x - \overline{x}$.

   Par exemple : On considère des feuilles de papier sur lesquelles se trouvent un millier de points verts, rouges et bleus. On demande à un élève de compter le nombre de points verts sur chaque feuille. Comme les points sont petits et qu'il y en a beaucoup, les résultats des mesures x obtenues risquent d'être légèrement différents de la moyenne.
   L'erreur aléatoire est généralement due aux conditions extérieures, variations de la température (entraînant une dilatation), de la pression, de l'humidité, …
   L'erreur aléatoire est également liée à la *fidélité* de l'instrument de mesure (œil + cerveau dans l'exemple) c'est-à-dire son aptitude à donner des indications très voisines lors de l'application répétée du même protocole.

2. **Erreur systématique**
   Par définition l'erreur systématique est la différence $E_{syst} = \overline{x} - X$ où $\overline{x}$ est la moyenne des différentes mesures. En théorie il faut une infinité de mesures pour obtenir $\overline{x}$, sinon il y a là encore une erreur sur l'estimation de la moyenne.

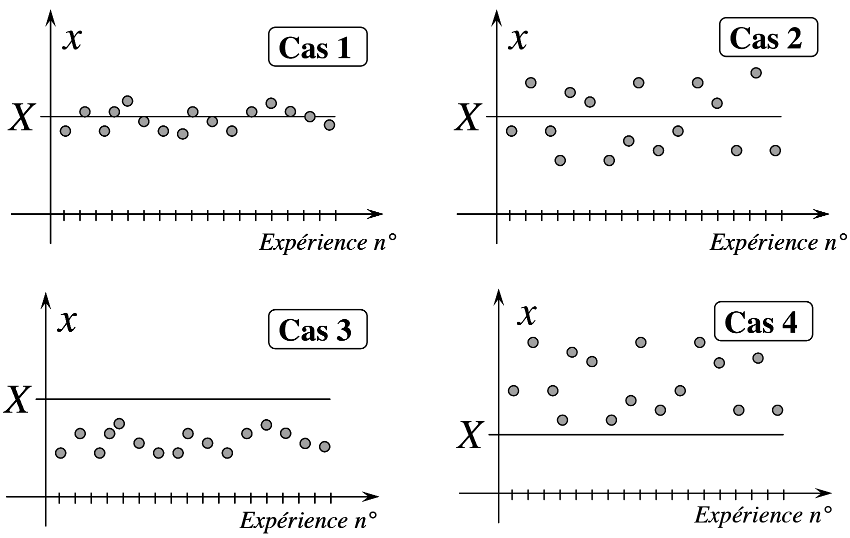
Par exemple, si l'expérience précédente est réalisée par un daltonien pour qui le vert et le rouge sont identiques, il commettra systématiquement la même erreur en plus de l'erreur aléatoire.
Les erreurs systématiques peuvent être dues à une erreur d'étalonnage (faire le zéro du spectrophotomètre avec une eau trouble), à l'oubli d'un paramètre (oublier que la période d'un pendule dépend en toute rigueur de l'angle initial), à une procédure erronée (ne pas tenir compte de la résistance du voltmètre qui crée un diviseur de tension), au vieillissement de l'appareil…
L'estimation de l'erreur systématique est appelée *biais de mesure* ou *erreur de justesse*. La *justesse* d'un instrument de mesure correspond à son aptitude à donner des indications exemptes d'erreur systématique.

3. **Erreur de mesure**

D'après les définitions précédentes, l'erreur de mesure est la somme des deux précédentes :

$$E = \underbrace{\left(x - \overline{x}\right)}_{E_{aléa}} + \underbrace{\left(\overline{x} - X\right)}_{E_{syst}} = x - X = E_{aléa} + E_{syst}$$

Exemple de mesure x pour le mesurande X :



Le cas 1 présente une faible erreur aléatoire (instrument fidèle) et une faible erreur systématique (instrument juste). Dans le cas 2 l'instrument de mesure est peu fidèle mais juste, dans le cas 3 il est fidèle mais peu juste et dans le cas 4 il est peu fidèle et peu juste.

4. **Incertitudes**

L'incertitude Δx estime l'importance de l'erreur aléatoire commise. En absence d'erreur systématique, elle définit un intervalle autour de la mesure qui inclut la valeur vraie avec une probabilité plus ou moins grande. L'évaluation de l'incertitude de la mesure due aux erreurs expérimentales est un domaine appelé *métrologie*.

La détermination de l'incertitude se fait selon deux méthodes : type *A* (méthode statistique) ou type *B* (évaluation par données du constructeur ou connaissance du matériel).

Le mesurande se présente alors sous la forme $\boxed{X = \overline{x} \pm \Delta x}$

Δx est aussi appelée l'incertitude absolue et $\dfrac{\Delta x}{|\overline{x}|}$ l'incertitude relative.

Rq : Dans le cas d'une évaluation de type *B*, s'il n'y a qu'une mesure elle est égale à la moyenne.

■ Évaluation de type A de l'incertitude

L'évaluation de type *A* de l'incertitude est réalisée par l'analyse statistique de la série de *n* mesures x_k indépendantes. La moyenne arithmétique est le meilleur estimateur du mesurande :

$$\boxed{\overline{x} = \frac{1}{n}\sum_{k=1}^{n} x_k}$$

Il faut également étudier la dispersion de la distribution des résultats, on utilise alors l'écart-type :

$$\boxed{\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{k=1}^{n}\left(x_k - \overline{x}\right)^2}}$$

Remarque : $\sum_{k=1}^{n}\left(x_k - \overline{x}\right)^2 = \sum_{k=1}^{n}\left(x_k^2 - 2x_k\overline{x} + \overline{x}^2\right) = \sum_{k=1}^{n} x_k^2 - 2\sum_{k=1}^{n} x_k\overline{x} + \sum_{k=1}^{n}\overline{x}^2$

$$= \sum_{k=1}^{n} x_k^2 - 2\overline{x}\underbrace{\sum_{k=1}^{n} x_k}_{n\overline{x}} + n\overline{x}^2 = \sum_{k=1}^{n} x_k^2 - n\overline{x}^2 = n\left(\overline{x^2} - \overline{x}^2\right)$$

et donc $\sigma_x = \sqrt{\dfrac{n}{n-1}\left(\overline{x^2} - \overline{x}^2\right)}$

Rq : On divise par $n-1$ et non par *n*, pour mémoire, on retiendra que lorsque $n = 1$ (une seule mesure), l'écart-type n'est pas défini.

La variable $\overline{x}$ est elle-même une variable aléatoire qui dépend du nombre de mesures et qui possède une certaine distribution centrée sur la valeur du mesurande. Le théorème central limite stipule que l'écart-type de la moyenne $\sigma_{\overline{x}}$ vaut $\sigma_{\overline{x}} = \dfrac{\sigma_x}{\sqrt{n}}$ et si *n* tend vers l'infini alors la distribution tend vers une gaussienne centrée sur *X*.

L'estimation de l'incertitude est alors donnée par la formule :

$$\Delta x = t_{68\%}\frac{\sigma_x}{\sqrt{n}}$$

où *t* est le coefficient de Student qui dépend de la confiance accordée (ici 68 %) à l'expérience et de *n*. Pour une confiance de 68 %, c'est-à-dire que l'on a 68 chances sur

100 que X soit compris entre $\overline{x}-t\sigma_x/\sqrt{n}$ et $\overline{x}+t\sigma_x/\sqrt{n}$, le coefficient de Student prend les valeurs suivantes :

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20	40	∞
$t_{68\%}$	1,84	1,32	1,20	1,14	1,11	1,09	1,08	1,07	1,06	1,03	1,01	1

En pratique $t\approx 1$ (avec plus de 7 mesures), les résultats se présentent alors sous la forme :

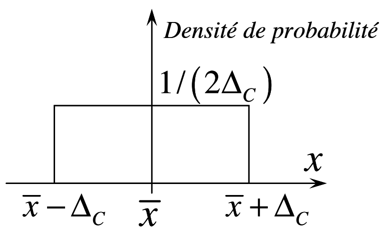
$$\boxed{X=\overline{x}\pm\frac{\sigma_x}{\sqrt{n}}}$$

Rq : Pour une confiance de 95 %, le coefficient de Student prend les valeurs suivantes :

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20	40	∞
$t_{95\%}$	12,7	4,3	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,26	2,09	2,02	1,96

■ Évaluation de type B de l'incertitude

Il s'agit d'évaluer l'incertitude par des méthodes autres que statistiques et principalement en utilisant les données du constructeur de l'appareil de mesure.
1er cas : le constructeur fournit la classe de l'appareil Δ_C. On considère que l'indication donnée par le constructeur correspond à une distribution rectangulaire de largeur $2\Delta_C$



On montre alors que $\boxed{\Delta x=\frac{\Delta_C}{\sqrt{3}}}$ (pour une confiance à 68 %)

Rq : Pour une confiance à 95 % on prend $\Delta x=2\frac{\Delta_C}{\sqrt{3}}$.

Justification :
On appelle distribution de probabilité d'une grandeur aléatoire x à valeurs continues la fonction $x\mapsto f(x)$ telle que la probabilité pour que x soit compris entre a et b s'écrive :

$$P(a<x<b)=\int_a^b f(x)dx$$

$f(x)$ est donc une densité de probabilité : $f(x)dx$ est la probabilité que la variable aléatoire x prenne une valeur comprise entre x et $x + dx$. On a alors : $f(x)>0$ et $1=\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)dx$

La valeur moyenne (ou espérance) $\overline{x}$ d'une grandeur aléatoire x à valeur continue est donnée par :

$$\overline{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx$$

L'écart-type σ de la distribution des valeurs de x est défini par :

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(x - \overline{x}\right)^2 f(x) dx$$

C'est une mesure de la dispersion des valeurs de x autour de sa valeur moyenne. Plus les valeurs de x se concentrent autour de la moyenne, plus l'écart-type est faible. σ^2 est appelé variance de la distribution.

Pour une distribution rectangulaire de largeur $2\Delta_C$, on a nécessairement une hauteur $1/(2\Delta_C)$ afin d'avoir une aire unitaire.

$$\sigma^2 = \int_{\overline{x}-\Delta_C}^{\overline{x}+\Delta_C} \left(x - \overline{x}\right)^2 \frac{1}{2\Delta_C} dx = \frac{1}{2\Delta_C} \left[\frac{\left(x - \overline{x}\right)^3}{3} \right]_{\overline{x}-\Delta_C}^{\overline{x}+\Delta_C} = \frac{\Delta_C^2}{3} \text{ puis } \sigma = \frac{\Delta_C}{\sqrt{3}} = \Delta x$$

2ème cas : pour un appareil de mesure analogique (appareil à cadran, lecture d'un réglet…), l'incertitude de lecture est estimée à partir de la valeur d'une graduation (précision de l'appareil). On considère que la graduation correspond à une distribution rectangulaire de largeur « *graduation* » (ou « *division* ») alors :

$$\boxed{\Delta x = k \frac{graduation}{2\sqrt{3}} = k \frac{graduation}{\sqrt{12}}}$$

$k = 1$ pour une confiance à 68 % et $k = 2$ pour une confiance à 95 %

Exemple 1 : une pipette indique 25 mL ± 0,05 mL, on est dans le 1er cas, l'incertitude sur la mesure du volume est $\Delta V = 2 \times 0{,}05/\sqrt{3} \approx 0{,}0577$ mL (à 95 % de confiance) donc le volume prélevé vaut $V = 25{,}00 \pm 0{,}06$ mL pour une confiance à 95 %.

On présente le résultat avec 1 seul chiffre significatif pour l'incertitude et autant de décimales pour la mesure et l'incertitude. On précise également la confiance.

Exemple 2 : une balance numérique affiche 75,3 g avec une précision de 0,1 g qui correspond donc à une « graduation » (2ème cas), $\Delta m = 0{,}1/\sqrt{12} \approx 0{,}0289$ g.

La masse pesée est donc $m = 75{,}30 \pm 0{,}03$ g pour une confiance à 68 %.

Exemple 3 : une résistance affiche $R = 200\ \Omega \pm 5\ \%$, alors $\Delta_C = 200 \times 5\% = 10\ \Omega$ et l'incertitude vaut $\Delta R = 10/\sqrt{3} \approx 5{,}77$ (1er cas à 68 %).

La résistance est donc $R = 200 \pm 6\ \Omega$ pour une confiance à 68 %.

<u>3ème cas</u> : Pour les appareils numériques, le constructeur indique pour la précision un pourcentage p de la valeur lue et un nombre N de digit (un digit correspond au dernier chiffre affiché). p correspond à une erreur de calibrage (variable d'un appareil à l'autre), donc systématique. Elle peut devenir aléatoire si on répète la mesure avec des appareils différents de la même série, et être traitée par une évaluation de type A. N correspond à une erreur aléatoire de type bruit de fond.

$$\boxed{\Delta x = k\left(\frac{p \times \text{valeur lue}}{\sqrt{3}} + \frac{N\,\text{digit}}{\sqrt{3}}\right)}$$

$k = 1$ pour une confiance à 68 % et $k = 2$ pour une confiance à 95 %

Exemple 4 : Un ampèremètre affiche $5{,}21$ mA, la précision est de $\left(3\% \pm 1\text{digit}\right)$ qui correspond donc à $U = 2\dfrac{5{,}21 \times 0{,}03 + 0{,}01}{\sqrt{3}} = 0{,}19$ mA, l'intensité mesurée est :

$$I = \left(5{,}2 \pm 0{,}2\right) \text{ A au niveau de confiance de 95\%.}$$

■ Propagation des incertitudes

L'incertitude Δy d'une mesure y lorsqu'elle est obtenue à partir d'autres grandeurs $x_{k \in [\![1,n]\!]}$ indépendantes (ou non corrélées) telle que $y = f\left(x_1, x_2, ...\right)$ s'écrit :

$$\boxed{\Delta y = \sqrt{\sum_{k=1}^{n}\left(\frac{\partial f}{\partial x_k}\Delta x_k\right)^2}}$$

Dans le cas où $z = x + y$ ou $z = x - y$, il vient $\Delta z = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2}$

Dans le cas où $z = \lambda x$ avec λ = cste alors $\Delta z = \sqrt{\lambda^2 \Delta x^2} = |\lambda| \Delta x$

Dans le cas où $z = x \times y$: $\Delta z = \sqrt{y^2 \Delta x^2 + x^2 \Delta y^2}$ ou $\dfrac{\Delta z}{z} = \sqrt{\left(\dfrac{\Delta x}{x}\right)^2 + \left(\dfrac{\Delta y}{y}\right)^2}$

Dans le cas où $z = x / y$: $\Delta z = \sqrt{\dfrac{\Delta x^2}{y^2} + \dfrac{\Delta y^2}{x^2}}$ ou $\dfrac{\Delta z}{z} = \sqrt{\left(\dfrac{\Delta x}{x}\right)^2 + \left(\dfrac{\Delta y}{y}\right)^2}$; il s'agit du même résultat que pour la multiplication.

■ Application : incertitude d'un dosage

On considère le dosage d'une solution de soude de concentration C_B par une solution d'acide oxalique de concentration C_A dont un volume $V_A = 20$ mL est placé dans le bécher ($H_2C_2O_4$: $pK_A = 1{,}2$ et 4,2). L'équivalence du dosage est repérée par le virage de la phénophtaléine pour un volume $V_e = 16{,}0$ mL.
La solution d'acide a été préparée en pesant $m = 500{,}2$ mg d'acide oxalique dihydraté solide ($M = 126{,}07$ g) à l'aide d'une balance de précision 0,1 mg. L'acide est dissous dans une fiole jaugée de volume $V_0 = 100$ mL de classe A (± 0,10 mL). On introduit ensuite les 20 mL à l'aide d'une pipette jaugée de 20 mL de classe A (± 0,020 mL). La

burette utilisée est graduée tous les 0,1 mL. Déterminer la concentration de la soude et son incertitude à 68 % de confiance.

On détermine d'abord la concentration de l'acide :

$$C_A = \frac{m/M}{V_0} = 0{,}0397 \text{ mol.L}^{-1}.$$

$\Delta m = 0{,}1/\sqrt{12} \approx 0{,}0289$ mg (type *graduation*) donc $m = 500{,}20 \pm 0{,}03$ mg,

$\Delta V_0 = 0{,}10/\sqrt{3} \approx 0{,}0577$ mL donc $V_0 = 100{,}00 \pm 0{,}06$ mL.

La formule de propagation donne $\dfrac{\Delta C_A}{C_A} = \sqrt{\left(\dfrac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\dfrac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2} \approx 6{,}03.10^{-4}$.

Au virage $V_e = 16$ mL, les deux acidités ont été dosées car le $pK_I \approx 9$ de l'indicateur est largement supérieur au 2$^{\text{ème}}$ pK_A de l'acide alors :

$$n_{OH^- ajouté} = 2n_{H_2C_2O_4\, init} \text{ d'où } C_B = 2C_A \frac{V_A}{V_e}.$$

Numériquement : $C_B = 0{,}09925$ mol.L^{-1}.

$\Delta V_A = 0{,}02/\sqrt{3} \approx 0{,}0115$ mL donc $V_A = 20{,}00 \pm 0{,}01$ mL.

Le volume équivalent s'obtient grâce à la différence de deux lectures (le 0 de la burette et le 16,0) : $V_e = V_{fin} - V_{zéro}$,

donc $\Delta V_e = \sqrt{\Delta V_{fin}^2 + \Delta V_{zéro}^2} = \sqrt{2\Delta V_{fin}^2} = \sqrt{2}\Delta V$ (l'incertitude est la même pour les deux lectures) : $\Delta V = 0{,}1/\sqrt{12} = 0{,}0289$ mL donc $\Delta V_e = 0{,}0408$ mL.

Finalement $V_e = 16{,}00 \pm 0{,}04$ mL.

Comme $C_B = 2C_A \dfrac{V_A}{V_e}$, la formule de propagation donne :

$$\frac{\Delta C_B}{C_B} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_A}{C_A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_e}{V_e}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_A}{V_A}\right)^2} \approx 2{,}62.10^{-2} \text{ d'où } \Delta C_B = 2{,}6.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

En conclusion :

$$C_B = 99{,}3 \pm 0{,}3 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ pour une confiance de 68 \%}$$

■ Vérification d'une loi physique et modèle linéaire

On cherche à vérifier, avec du matériel assez rudimentaire, la partie des lois de la réflexion de Descartes traitant des valeurs des angles d'incidence et de réflexion.

On se sert d'un disque optique, gradué en degré, sur lequel on place un petit miroir plan. Le faisceau incident parallèle, fourni par une simple fente, est envoyé sur le miroir, le point d'incidence étant le centre du disque. En faisant tourner le disque autour d'un axe vertical, on fait varier l'angle d'incidence.

On relève les valeurs de $|\, i\, |$ et $|\, r\, |$, que l'on note i et r, pour diverses valeurs de i.

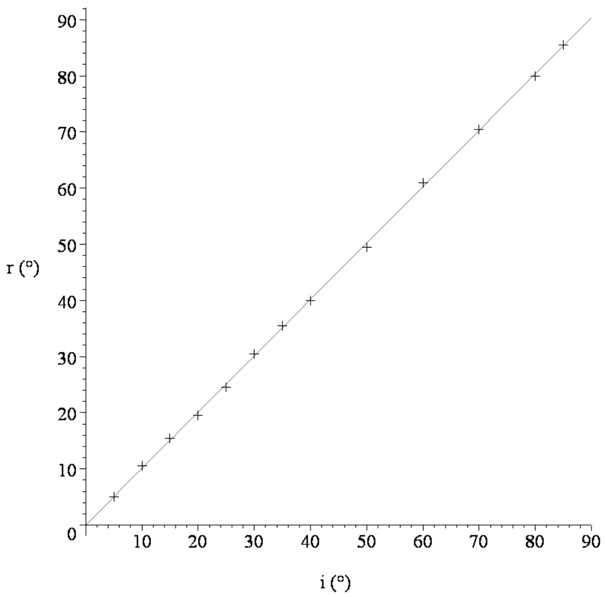
i (°)	0,0	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	50,0
r (°)	0,0	5,0	10,5	15,5	19,5	24,5	30,5	35,5	40,0	49,5

60,0	70,0	80,0	85,0
61,0	70,5	80,0	85,5

Les valeurs mesurées pour r et i diffèrent sensiblement, ce qui semble en contradiction avec la loi de Descartes $r = i$. Justifier cet écart par l'imprécision des mesures pose un problème de fond. En effet cela revient à considérer la loi de Descartes comme acquise et à conclure, malgré les mesures, à l'égalité des angles : l'expérience ne sert donc à rien si la loi est *a priori* considérée comme valide !

La démarche est donc de conclure **expérimentalement** à la relation entre i et r, sans *a priori* sur cette relation. Ceci nécessite de tracer r en fonction de i et d'essayer de conclure à la linéarité.

On trace une droite moyenne, passant "au plus près" des points de mesure. L'existence d'une droite moyenne **n'est pas la preuve** d'une relation linéaire entre r et i. Il s'agit simplement d'une linéarisation du graphe de la fonction $r(i)$ inconnue.



Le raisonnement est alors le suivant : **Si** la relation $r(i)$ est linéaire, l'écart entre les points de mesure et la droite moyenne est dû à l'imprécision des mesures dont la propriété principale est d'être **aléatoire**. Les incertitudes estimées quantifient cette imprécision. En conséquence les points seront répartis de part et d'autre de la droite moyenne de façon aléatoire.

En conclusion, la relation entre r et i (dans notre étude) est probablement linéaire si :

- Les points de mesure sont de part et d'autre de la droite moyenne
- Les écarts avec la droite moyenne sont cohérents avec l'incertitude estimée des mesures.

L'incertitude sur chaque mesure de r est :

- lecture : graduation en degré $2\dfrac{1°}{\sqrt{12}} \times \sqrt{2}$ (il y a deux lectures avec le zéro)
- protocole : réglage initial de la normale, systématique, estimée à 0,5°
- appareil : précision des graduations, incertitude négligeable ici

Soit, à 95 % , $\Delta = (0{,}82^2 + 0{,}5^2)^{0{,}5} = 1{,}0°$

Les écarts constatés correspondent aux incertitudes.